

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

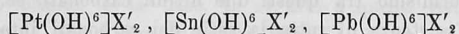
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

Chimica. — *Sopra una nuova serie di sali isomorfi*⁽¹⁾. Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In Note precedenti ⁽²⁾ noi ci siamo occupati della costituzione che compete alle tre serie di ossisali:



per i quali abbiamo dimostrato le formole sopraddette, basandoci sopra numerosi fatti di indole chimica. Fra le varie considerazioni che ci hanno indotto ad assegnare ad essi la costituzione ora indicata, abbiamo accennato anche all'esistenza di isomorfismo tra i sali di potassio delle tre serie. È appunto in questa Nota che ci occupiamo dettagliatamente di tali relazioni cristallografiche.

È noto come le numerose ricerche intraprese da che Mitscherlich ebbe formulata la sua legge sull'isomorfismo, abbiano dimostrato che dalla somiglianza delle forme cristalline non può sempre dedursi analogia di costituzione chimica, essendosi trovata somiglianza di costanti cristallografiche fra le sostanze più eterogenee. Quest'ultima coincidenza casuale che si comprende sotto il nome di isogonismo, non va però confusa con il vero isomorfismo il quale stabilisce gli stretti rapporti che corrono tra forma cristallina e costituzione chimica. Ed è appunto nel nostro caso che si manifesta un vero isomorfismo, il quale concorre nel modo più valido a dimostrare per le tre serie di sali da noi studiate quell'analogia di costituzione che ci è risultata dalle prove chimiche.

Che trattisi realmente di isomorfismo lo dimostra anzitutto il fatto che i tre sali di potassio, i quali, come sotto si vedrà, cristallizzano nel sistema romboedrico, mostrano una coincidenza notevolissima nei valori angolari, coincidenza che supera di molto quella osservata nella serie dei carbonati romboedrici e che è dello stesso grado di quella strettissima che si riscontra per i solfati della serie magnesiaca. Riportiamo infatti i valori angolari riferibili ad alcuni carbonati e solfati, scelti fra i più concordanti, ponendo a lato quelli dei nostri ossisali:

CaCO ³	74° 55	MgSO ⁴ , 7H ² O	89° 26	Pt(OH) ⁶ K ²	74° 48
MnCO ³	73° 09	ZnSO ⁴ , 7H ² O	89° 22	Sn(OH) ⁶ K ²	75° 14
FeCO ³	73° 00	NiSO ⁴ , 7H ² O	88° 56	Pb(OH) ⁶ K ²	75° 19

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Bellucci, Zeitsch. anorg. Chemie, 44, 168, 1905; Bellucci e Parravano. Questi Rendiconti, XIII (II), fasc. 6, 7, 8; XIV (I), fasc. 7.

Ben si vede come la differenza tra i valori estremi delle singole serie qui riportate sia per i carbonati di $1^{\circ} 55'$, per i solfati di $0^{\circ} 30'$, e per i nostri ossisali di $0^{\circ} 31'$. La differenza che corre tra i valori angolari della nostra serie è adunque ben minima, e ciò apparirà di tanto maggior momento ricordando, ad esempio, che nella serie dei carbonati romboedrici, di cui noi abbiamo riportato solo gli esempi più concordanti, fra i termini estremi CaCO_3 e ZnCO_3 esiste una differenza angolare di $2^{\circ} 35'$. Il che farebbe quasi escludere l'isomorfismo tra questi due ultimi carbonati, se esso non fosse appoggiato dall'esistenza di tutta la serie dei carbonati intermedi e non si conoscessero delle varietà di carbonati che contengono calcio e zinco in quantità variabili.

Altro fatto che parla in favore dello stretto isomorfismo che esiste fra i nostri tre ossisali è che i cristalli di platinato, stannato e piombato potassico crescono vicendevolmente nelle soluzioni l'uno dell'altro e ne provocano la cristallizzazione. Ricordiamo così che il platinato ed in specie il piombato di potassio, che da soli cristallizzano tanto difficilmente, si possono agevolmente ottenere in bei cristalli seminando nelle loro soluzioni alcaline qualche cristallino di stannato potassio. Talora ci è occorso con soluzioni soprassature di piombato di potassio, che un cristallino di stannato o platinato aggiunto ad esse ne provocava immediatamente la cristallizzazione quasi come una vera precipitazione cristallina. Come è noto, sono questi fra i criteri più rigorosi per stabilire che trattasi di un vero isomorfismo.

Esponiamo ora qui sotto le misure cristallografiche, eseguite per nostro invito su questi sali dal dott. F. Zambonini, quali ci vengono da esso comunicate, riservandoci in ultimo di fare alcune altre considerazioni. Noi ci sentiamo in dovere di porgere al dott. Zambonini i nostri migliori ringraziamenti per la cortesia con cui ha corrisposto al nostro invito.

PARTE CRISTALLOGRAFICA.

Dei tre composti $\text{Pb}(\text{OH})^{\circ}\text{K}^2$, $\text{Sn}(\text{OH})^{\circ}\text{K}^2$, $\text{Pt}(\text{OH})^{\circ}\text{K}^2$, sono stati studiati cristallograficamente finora soltanto i due primi. Fremy⁽¹⁾ che li scoprì ritenne che fossero ambedue romboedrici: Marignac⁽²⁾ confermò più tardi il sistema cristallino per lo stannato, del quale però non poté avere a propria disposizione che cristalli con facce un po' curve, cosicchè le misure non poterono essere che approssimative.

Marignac osservò che i cristalli avevano spesso l'apparenza di prismi obliqui (come più tardi notò anche il Rammelsberg), per lo sviluppo anor-

(¹) Annal. de chim. et phys. [3] 12, 488, 1844.

(²) Oeuvres complètes, I, 645.

male di due facce del romboedro: sono spesso geminati secondo una faccia del romboedro e presentano netta sfaldatura basale.

Per ciò che riguarda il piombato $\text{Pb}(\text{OH})^{\circ}\text{K}^2$ Regnault osservò cristalli ottaedrici; Seidel (1) fece studiare quelli da lui ottenuti dal Klien, il quale ritenne che appartenessero al sistema dimetrico: essi sarebbero la combinazione di un ottaedro con spigoli terminali di $104^{\circ} 30'$ e laterali di $119^{\circ} 52'$, con l'ottaedro di secondo ordine, e presenterebbero inoltre i due prismi, di primo e secondo ordine, e la base. In seguito a questi risultati il Seidel concluse affermando che i due composti $\text{PbO}^2\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ ed $\text{SnO}^2\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ (come venivano allora indicati) non erano isomorfi.

Ecco ora i risultati delle mie ricerche:

Stannato potassico $\text{Sn}(\text{OH})^{\circ}\text{K}^2$.

Sistema cristallino: romboedrico

$$\alpha = 70^{\circ} 0' 44'' \quad (a : c = 1 : 1,9588)$$

Forme osservate: $r\}100\{$, $s\}110\{$, $c\}111\{$, $p\}10\bar{1}\{$. Quest'ultima non è ricordata dal Marignac ed è quindi nuova. Queste forme si riuniscono nelle seguenti combinazioni:

- a) $\}100\{$
- b) $\}100\{ \}110\{$
- c) $\}100\{ \}111\{$
- d) $\}100\{ \}110\{ \}111\{$
- e) $\}100\{ \}110\{ \}10\bar{1}\{$
- f) $\}100\{ \}110\{ \}10\bar{1}\{ \}111\{$

I cristalli di stannato da me studiati hanno sviluppo del tutto irregolare e variabilissimo. Frequenti sono quelli che presentano il romboedro $\}100\{$

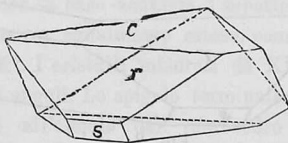


FIG. 1.

isolato, quasi sempre con due facce parallele dominanti sulle altre: molto frequente è pure la combinazione *c*), ma anche in questa $\}100\{$ presenta di solito due facce parallele molto più sviluppate delle altre e la base invece poco estesa; $\}110\{$ è discretamente comune, non ha mai tutte le sue facce,

(1) Journ. prakt. Chemie, 20, 200, 1879.

spesso ne possiede una o due soltanto. Lo stesso accade per il prisma $\{10\bar{1}\}$ che però è raro. Assai rari sono i cristalli tabulari secondo la base. La fig. 1 rappresenta uno dei tipi più frequenti.

Molto comuni sono i geminati aventi per asse di geminazione la normale ad una faccia di $\{100\}$ ed anche questi sono straordinariamente irregolari. Tutte le facce sono abbastanza piane e splendenti ed hanno permesso buone misure, ad eccezione della base che fornì soltanto pessime immagini, e di $\{10\bar{1}\}$ che ne dette solo di mediocri.

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N.	Media	Calc.
(100) : (0 $\bar{1}0$)	74° 57' — 75° 27'	26	75° 14' 30"	—
(100) : (110)	52 11 — 52 28	8	52 23 30	52° 22 ³ / ₄ '
(100) : ($\bar{1}00$)	29 13 — 29 42	6	29 31 30	29 31
(100) : (10 $\bar{1}$)	37 12 — 37 52	2	37 32	37 37 ¹ / ₄

La sfaldatura secondo la base è netta e facile.

Doppia rifrazione abbastanza energica, positiva. Nessuna traccia di anomalie ottiche.

I cristalli di $\text{Sn}(\text{OH})^{\text{e}}\text{K}^{\text{s}}$ sono incolori o leggermente giallognoli, trasparenti. Stando all'aria diventano rapidamente bianchi, opachi.

Piombato potassico $\text{Pb}(\text{OH})^{\text{e}}\text{K}^{\text{s}}$.

Sistema cristallino: romboedrico

$$\alpha = 70^{\circ} 10' 26'' \quad (a : c = 1 : 1,9518)$$

Forme osservate $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$, le quali si riuniscono in due combinazioni $\{100\}$ $\{111\}$ e $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$, delle quali l'ultima è molto più

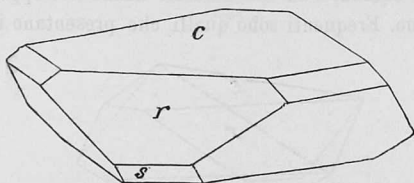


FIG. 2.

frequente dell'altra, che è decisamente rara. I cristalli sono tutti più o meno tabulari secondo la base, e spesso si riducono a sottilissime laminette. La base è sovente sostituita da facce curve poco discoste dalla sua posizione e solo di rado presenta facce ben misurabili. Dopo la base la forma più sviluppata è generalmente $\{100\}$; qualche volta $\{100\}$ e $\{110\}$ hanno all'incirca uguale grandezza; $\{110\}$ spesso ha solo una parte delle sue facce. Geminati secondo $\{100\}$ sono rari.

Le figure 2 e 3 rappresentano i due tipi più comuni.

Le facce di $\{100\}$ e $\{110\}$ sono molto piane e splendenti ed hanno fornito ottime misure.

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N.	Media	Calcolato
(100):(010)	75° 9' — 75°33'	12	75° 19' 45''	—
(111):(100)	66 2 — 66 13	6	66 8	66° 4 1/2'
(100):(110)	52 10 — 52 32	7	52 19 30	52 20
(100):(011)	65 27 — 65 38	2	65 32 30	65 30 3/4
(100):(100)	—	1	29 16	29 20 1/2

Sfaldatura abbastanza netta secondo la base.

Doppia rifrazione discretamente energica, positiva. Anche qui nessuna traccia, nelle sezioni basali, di anomalie ottiche.

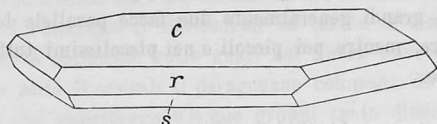


FIG. 3. †

I cristalli di piombato potassico sono incolori, ma appena tolti dalla soluzione in cui si sono formati, ingialliscono rapidamente, poi più lentamente diventano bruno-rossigni, opachi, finchè perdono ogni splendore e diventano friabili e di colore marrone-scuro.

Come si è detto sopra, Regnault ha osservato degli «ottaedri», e secondo Klien i cristalli di piombato sarebbero dimetrici. È chiaro che un romboedro combinato con la base acquista l'aspetto di un ottaedro, se le otto facce sono tutte all'incirca egualmente estese, come avviene anche in alcuni cristalli di $\text{Sn}(\text{OH})^{\circ}\text{K}^{\circ}$. I cristalli misurati da Klien sono identici ai miei, come dimostrano i suoi angoli. Lo spigolo terminale del suo ottaedro ($104^{\circ}32'$) corrisponde benissimo all'angolo del romboedro $\{100\}$ da me osservato ($104^{\circ}40'15''$), mentre lo spigolo laterale di $119^{\circ}52'$ si avvicina molto all'angolo (100):(110). I cristalli quindi esaminati da Klien dovevano presentare delle irregolarità nello sviluppo, così da simulare l'habitus dimetrico, mentre quelli da me studiati sono sicuramente romboedrici, come è dimostrato nettamente e dall'habitus e dalle numerose misure eseguite in cristalli regolarmente formati.

D'altronde basterebbe il fatto, constatato da Bellucci e Parravano, che nelle soluzioni di piombato potassico la cristallizzazione è provocata dalla introduzione di un cristallino di stannato, per rendere più che probabile l'iso-

morfismo tra i due composti, che è messo del resto fuori di dubbio dalle misure.

Platinato potassico $\text{Pt}(\text{OH})^6 \text{K}^2$.

Sistema cristallino: romboedrico

$$\alpha = 69^\circ 11' 4'' \quad (a:c = 1:1,9952).$$

Forma osservata $\{100\}$.

I cristalli di questo composto sono per lo più riuniti in gruppi, avendo una grande tendenza all'associazione più o meno perfettamente parallela ed anche irregolare. I cristalli di questi gruppi sono abbastanza grandi, ma hanno le facce curve e spezzettate. Vi sono però anche dei cristallini piccolissimi (spesso inferiori ad 1 mm.) che sono invece di una regolarità veramente ideale e forniscono delle misure esattissime.

Nei cristalli grandi generalmente due facce parallele del romboedro dominano sulle altre, mentre nei piccoli e nei piccolissimi tutte le forme sono egualmente estese.

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N.	Media
(100):(010)	$74^\circ 32' - 75^\circ 5'$	40	$74^\circ 48'$

Sfaldatura netta secondo la base, difficile però ad ottenersi, essendo i cristalli fragilissimi. Doppia rifrazione positiva, meno forte, sembra, che nello stannato e nel piombato.

Il colore dei cristalli è giallo-oro.

Anche i cristalli di platinato potassico ora studiati furono ottenuti provocando la cristallizzazione della soluzione mediante l'introduzione in essa di due cristallini di stannato.

Dalle ricerche cristallografiche del dott. Zambonini, ora riportate, risulta che i tre composti $\text{Pt}(\text{OH})^6 \text{K}^2$, $\text{Sn}(\text{OH})^6 \text{K}^2$ e $\text{Pb}(\text{OH})^6 \text{K}^2$ sono tra loro isomorfi. Vale a dire il platino, lo stagno ed il piombo, nelle forme tetravalenti, possono a vicenda sostituirsi in questo tipo di sali ossidrilati $\text{Me}(\text{OH})^6 \text{X}'_2$, senza portare notevoli variazioni nelle costanti geometriche, costituendo realmente una nuova serie di sali isomorfi.

Relazioni cristallografiche tra Pt^{IV} , Sn^{IV} e Pb^{IV} erano state sin qui trovate unicamente nel caso dei clorosali del tipo $\text{Me} \text{Cl}^6 \text{X}'_2$, ma ciò, come è noto, non ha gran valore probante perchè tali clorosali cristallizzano nel sistema monometrico.

Nel caso nostro si viene perciò a dimostrare per la prima volta l'esistenza di composti isomorfi tra Pb^{IV} e Pt^{IV} e viene a riaffermarsi l'isomorfismo tra Pb^{IV} e Sn^{IV} che finora posava sopra pochissime osservazioni ed era stato negato dal Retgers (1), il quale parlando infatti dei composti $Me Cl^e X'_2$ così si esprime: "... indem nicht bloss Elemente, wie Silicium, Zinn und Blei, welche durchaus nicht isomorph sind ...", e più oltre: "... das Blei, welches mit Ca, Sr und Ba isomorph ist, stellt man in die Reihe des Kohlenstoff und Zinn, mit welchen es keine Isomorphie zeigt ...".

A quanto ci indica anche lo Zambonini, non si conoscono in proposito che le combinazioni tetrafeniliche di Pb, Sn e Si scoperte dal Polis (2) e studiate cristallograficamente dal Düsing e da Arzruni, ed il fluopiombato potassico $3KF, HF, PbF^4$ scoperto da Brauner (3), per il quale Urba dimostrò l'isomorfismo col composto corrispondente di stagno, descritto da Marignac.

Lo stretto isomorfismo fra i tre ossisali da noi studiati conferma adunque in modo indubbio l'analogia di costituzione di essi e si viene ad aggiungere alle numerose prove chimiche, sulle quali noi finora l'avevamo poggiata.

Nella nostra serie di ossisali si paragonano composti di Pt^{IV} , Sn^{IV} e Pb^{IV} , di elementi cioè che appartengono a due gruppi tanto differenti del sistema periodico, fatto del resto che si riscontra generalmente in tutte le serie di sali isomorfi che ci offre la chimica cristallografica. Potrebbe sembrare strano questo paragone che sorge fra composti del piombo e dello stagno con quelli del platino, qualora si volesse tener fermo uno stretto nesso tra l'isomorfismo ed il sistema periodico. Però se da una parte vi è una gran congerie di fatti che parla in favore delle relazioni tra isomorfismo e sistema periodico, dall'altro è pur vero che vengono sempre scoprendosi nuove relazioni di isomorfismo che il sistema periodico quasi escluderebbe.

Ha ben ragione quindi il Retgers (loc. cit.) di dire che oggi si opera abbastanza arbitrariamente prendendo a volte sì, a volte no, l'isomorfismo a sostegno del sistema periodico, il che è certo molto comodo, ma è anche antiscientifico.

Quello che appare finora si è che il vero isomorfismo si riscontra nei casi in cui vi è somiglianza di costituzione chimica, indipendentemente dai rigorismi del sistema periodico; nè deve quindi sorprendere la completa analogia, chimica e cristallografica, che salta fuori nel nostro caso fra composti dei tre elementi Pt^{IV} , Sn^{IV} e Pb^{IV} , per i quali finora non se ne conosceva alcuna.

(1) Zeitschr. für anorg. Chemie, 12, 105, 110, 1896.

(2) Berichte 19, 1016 (1886); 22, 2918 (1889).

(3) Zeitschr. für anorg. Chemie. 7, 1 1894.